Ueber die

Oxydationsprodukte einiger Derivate des Piperidins und Tetrahydrochinolins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Schlömann

aus Oldenburg i. Gr.

Berlin.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

1892.

Referent:
Professor Dr. Michaelis.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0082

Durch direkte Oxydation des Piperidins und Tetrahydrochinolins ist es in geeigneten Fällen gelungen, diese beiden hydrirten Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins in ihre Stammsubstanzen, Pyridin und Chinolin, zurückzuverwandeln.

So oxydirte W. Königs[1]) das Piperidin durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300°, zu Pyridin; statt dieses Oxydationsmittels bedienten sich Lellmann und Geller[2]) des Nitrobenzols. Beim Erhitzen von Piperidin mit Brom und Wasser auf 200—220° erhielt A. W. Hofmann[3]) neben Bromoform Dibromoxypyridin, $C_5H_2Br_2(OH)N$; Schotten[4]) endlich erhielt durch Einwirkung von Brom auf trocknes salzsaures Piperidin bei einer Temperatur von 180° Dibrompyridin, $C_5H_3Br_2N$.

Wischnegradsky[5]) giebt an, Tetrahydrochinolin durch Chromsäurelösung zu Chinolin oxydirt zu haben. Hoffmann und W. Königs[6]) erhielten durch direkte Oxydation des Tetrahydrochinolins mittels Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali oder Braunstein, mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung, mit Silberoxyd etc. zwar Chinolin, das Hauptproduct war indessen immer ein amorpher, schwach basischer Körper, der in seinen Eigenschaften lebhaft an das, bei der Darstellung des Tetrahydrochinolins als Nebenprodukt auftretende amorphe Reduktionsprodukt des Chinolins erinnerte; concentrirte Schwefelsäure wirkt nach Angaben derselben Forscher (loc. cit.) in ähnlicher Weise ein, wie auf Piperidin, unter Bildung von Chinolin und Chinolinsulfonsäuren.

---

[1]) Ber. XII, 2341.
[2]) Ber. XXI, 1921.
[3]) Ber. XII, 985.
[4]) Ber. XV, 427.
[5]) Ber. XIV, 2401.
[6]) Ber. XVI, 735.

Wenn nach diesen Angaben eine direkte Oxydation des Piperidins und Tetrahydrochinolins nur schwierig und in geringer Ausbeute möglich ist, so lassen sich hingegen im Imidkern durch Säureradikale substituirte Piperidine und Tetrahydrochinoline bedeutend leichter oxydiren. Als Oxydationsprodukte entstehen jedoch hier keine Pyridin- und Chinolinderivate, sondern es erfolgt in beiden Fällen eine Zerreissung des Pyridinringes unter Bildung substituirter, nicht ringförmig angeordneter Säuren.

Es verhält sich die Thatsache, dass bei Einführung von Säureradikalen die Oxydation dieser Basen leichter, wenn auch nicht so weitgehend stattfindet, als bei den nicht substituirten Basen, vollkommen analog den Erfahrungen, welche man in dieser Hinsicht mit andern organischen Verbindungen gemacht hat. So wird das Glycocoll im thierischen Organismus vollkommen zu Kohlensäure und Ammoniak oxydirt, dagegen ist das Benzoylglycocoll oder die Hippursäure beständig, da sie als solche mit dem Harn abgeschieden wird. Ebenso können die Toluidine, die durch direkte Oxydation meistens in Azoverbindungen übergeführt werden, nachdem ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch Säureradikale ersetzt ist, mittels Kaliumpermanganats direkt zu substituirten Amidobenzoësäuren oxydirt werden.

Schotten[1]) war der erste, welcher von dieser Thatsache bei der Oxydation von Piperidin und dessen Homologen Gebrauch machte, und zwar oxydirte er zuerst ein Homologes des Piperidins, das Coniin, in Form seines Urethans, $C_8H_{16}N.CO_2C_2H_5$, d. h. eines Coniins, dessen Imidwasserstoff durch das Radikal der Aethylkohlensäure, $COOC_2H_5$, ersetzt ist.

Mit rauchender Salpetersäure oxydirt, gab dieses Urethan eine Säure von der Formel $C_7H_{14}O_2N.CO_2C_2H_5$. Durch Abspaltung der Urethangruppe mittels concentrirter Salzsäure gelangte er zu der Säure $C_7H_{15}O_2N$, der er nachträglich den Namen Coniinsäure beigelegt hat. Die Konstitution dieser Säure ist nicht aufgeklärt, doch kann sie keine ringförmige Struktur besitzen, da sie so viel Wasserstoffatome enthält, wie eine Säure mit 7 Kohlenstoffatome überhaupt besitzen kann.

In ähnlicher Weise oxydirten Schotten und Baum[2]) zwei Jahre später das Benzoylconiin, $C_8H_{16}NCOC_6H_5$, mittels Kaliumpermanganats zu Benzoylhomoconiinsäure, $C_8H_{16}O_2N.COC_6H_5$, einer Säure, welche, im Gegensatz zu der substituirten Coniinsäure, noch sämmtliche Kohlenstoffatome der oxydirten gepaarten Verbindung enthält. Aus dieser Säure stellte Baum[3]) durch Abspaltung des Ben-

[1]) Ber. XV, 1947.
[2]) Ber. XVII, 2548.
[3]) Inaugural-Dissertation, Freiburg 1886.

zoylradikals die Homoconiinsäure, $C_8H_7NO_2$, dar, der er, die Constitution einer δ-Amidopropylvaleriansäure:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ C_3H_7 \end{matrix} > CH—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H,$$

beilegt.

Aus den Mutterlaugen beim Umkrystallisiren der Benzoylhomoconiinsäure erhielt Baum ausserdem eine Säure, $C_5H_{11}O_2N$, die normale α-Amidovaleriansäure, $CH_3—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—CO_2H$.

Schon vorher hatte Schotten[1]) in ähnlicher Weise das Piperidin, in Form seines Urethans, $C_5H_{10}N \cdot CO_2C_2H_5$, der Oxydation mittels rauchender Salpetersäure unterworfen und dabei die Piperidinsäure, $C_4H_9O_2N$, erhalten. Der Vorgang ist vollkommen analog der Darstellung der Coniinsäure aus Coniinurethan, indem auch hier ein Kohlenstoffatom aboxydirt wird.

Die Constitution dieser Säure, welche bereits von Schotten als eine vollkommen gesättigte Amidosäure mit nicht ringförmiger Struktur angesehen wurde, wurde später von Gabriel[2]), der sie synthetisch darstellte, aufgeklärt.

Dieser Forscher stellte durch Einwirkung von γ-Brom- resp. Chlorbutyronitril, $Br(CH_2)_3CN$, auf Phtalimidkalium, $C_6H_4(CO)_2NK$, γ-Cyanpropylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N \cdot (CH_2)_3CN$, dar, welche Verbindung durch Kochen mit Säuren in Phtalsäure, Ammoniak und γ-Amidobuttersäure zerfällt.

Die γ-Amidobuttersäure, $NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$, erwies sich nun identisch mit der Schotten'schen Piperidinsäure, $C_4H_9O_2N$.

Sie geht durch Wasserabspaltung leicht in ihr Anhydrid, das Pyrrolidon, C_4H_7NO, über, welcher Körper ähnliche toxische Wirkungen zeigt, wie das von Schotten dargestellte, gleich zu beschreibende Oxypiperidin, C_5H_9NO.

Schotten[3]) unterwarf nun später das Piperylurethan der Oxydation mit Kaliumpermanganat und erhielt dabei eine Säure, die mit der Piperidinsäure Aehnlichkeit hatte, die jedoch wegen der leichten Löslichkeit in Wasser von nebenher entstandenen fetten Säuren schwer zu trennen war. Dasselbe Resultat ergab sich bei der Oxydation des Acetylpiperidins, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_3O$. Es wurde deshalb ein Derivat des Piperidins zur Oxydation gewählt, von dem vorauszusetzen war, dass es eine in Wasser schwer lösliche Säure gab, das

---

[1]) Ber. XVI, 643.
[2]) Ber. XXII, 3335 und Ber. XXIII, 1767.
[3]) Ber. XXII, 2544.

Benzoylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_7H_5O$, dessen Homologes, das Benzoylconiin, wie oben beschrieben, dann auch zur Oxydation des Coniins benutzt wurde.

Das Benzoylpiperidin giebt, in der Wärme mit Permanganatlösung oxydirt, die Benzoylhomopiperidinsäure, $C_5H_{10}O_2N\,CO\,C_6H_5$, aus welcher leicht durch Abspaltung der Benzoylgruppe die salzsaure Homopiperidinsäure erhalten wurde. Diese Säuren enthalten demnach alle Kohlenstoffatome der Ausgangsprodukte.

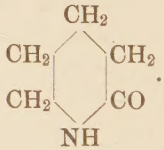
In einer späteren Abhandlung[1]) wurde von Schotten die Constitution dieser Säuren aufgeklärt und denselben ihr Charakter als Amidosäuren nachgewiesen.

Die Benzoylhomopiperidinsäure erwies sich als die Benzoyl-δ-amidovaleriansäure, $NH<\begin{matrix}C_7H_5O\\CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H,\end{matrix}$ die durch Wasserabspaltung leicht in ihr

inneres Anhydrid oder Lactam, $C_4H_8<\begin{matrix}CO\\|\\N\end{matrix}\cdot C_7H_5O$,

übergeht.

Aus dem salzsauren Salz der durch Abspaltung der Benzoylgruppe erhaltenen δ-Amidovaleriansäure wurde dann die freie normale δ-Amidovaleriansäure, $(NH_2)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$, und ihr inneres Anhydrid, das Oxypiperidin, $C_4H_8<\begin{matrix}CO\\|\\NH\end{matrix}$ dargestellt. Diesem Körper ist, seinen chemischen und physiologischen Eigenschaften nach, eine ringförmige Struktur beizumessen, indem er als Pyridinderivat aufzufassen ist:



Es ist dies ein eclatantes Beispiel der leichten Umwandlung eines Körpers der aliphatischen Reihe in ein Pyridinderivat und umgekehrt.

Ferner wurden durch Brom und Nitrogruppen substituirte Benzoyl-δ-amidovaleriansäuren dargestellt und in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben.

Einige Zeit später stellte Gabriel[2]) die δ-Amidovaleriansäure synthetisch aus γ-Brompropylphtalimid und Natriummalonsäureester

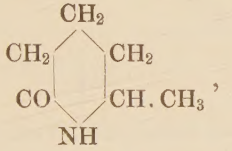
[1]) Ber. XXI, 2235.
[2]) Ber. XXIII, 1767.

dar. Indem er diese beiden Körper auf einander einwirken liess, erhielt er den Phtalimidomalonsäureester:

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2-CH_2-CH_2-CH<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, welcher mit Salzsäure erhitzt, in Phtalsäure und δ-Amidovaleriansäure, unter Bildung von Chloräthyl und Kohlensäure zerfällt. Auch durch diese Synthese wurde die Homopiperidinsäure als die δ-Amidovaleriansäure erkannt.

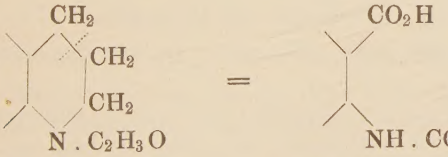
Bunzel[1]) oxydirte in derselben Weise, wie Schotten das Benzoylpiperidin zu Benzoyl-δ-amidovaleriansäure oxydirte, das Homologe, von Ladenburg entdeckte, α-Pipecolin, nachdem er es in die Benzoylverbindung, $C_5H_9(CH_3)N.C_7H_5O$, übergeführt hatte, mittels Permanganats zu Benzoyl-Amido-δ-capronsäure, $NH<\begin{matrix}C_7H_5O\\CH.CH_3(CH_2)_3.CO_2H\end{matrix}$.

Diese Säure spaltete bei geeigneter Behandlung das Benzoylradikal und 1 Mol. Wasser ab und ging dabei in einen ringförmigen Körper, das Oxy-α-pipecolin,



über.

Den Versuch, ein durch ein Säureradikal im Imidkern substituirtes Tetrahydrochinolin zu oxydiren, stellten zuerst Hoffmann und Königs[2]) an, indem sie Acetyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N.C_2H_3O$, mit kalter verdünnter Permanganatlösung oxydirten. Sie erhielten dabei Oxalylanthranilsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, indem der Hydropyridinkern in folgender Weise gespalten und oxydirt war:



Die Sprengung des Kerns erfolgt zwischen zwei Kohlenstoffatomen, indem zugleich die Acetylgruppe abgespalten wird.

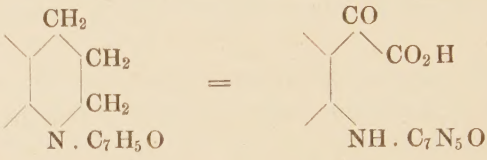
---

[1]) Ber. XXII, 1052.

[2]) Ber. XVI, 734.

Schotten[1]) ging später von dem Benzoyltetrahydrochinolin aus und zeigte, dass dieser Körper leicht und in guter Ausbeute durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats in der Siedehitze in Benzoylisatinsäure, $C_7H_5O.NH.C_6H_4.CO.CO_2H$, übergeht.

Die Oxydation war also in diesem Falle nach folgendem Schema verlaufen:



Unter Zerreissung des Ringes war ein Kohlenstoffatom aboxydirt worden. Auch hier schliesst sich der Ring sehr leicht wieder, indem die Benzoylisatinsäure in Folge Anhydridbildung in ihr Lactam, das Benzoylisatin, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N.\end{matrix}>\begin{matrix}C\,O\\C_7H_5O\end{matrix}$, übergeht.

I.

Ich versuchte nun, bisher noch nicht bekannte Verbindungen des Piperidins und Tetrahydrochinolins mit Säureradikalen resp. ihnen ähnlichen Atomcomplexen zu oxydiren und stellte mir zunächst die Aufgabe, zu ermitteln, ob das Pikrylchlorid, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ eine den Säurechloriden in diesem Sinne ähnliche Stellung einnimmt.

Lellmann[2]) stellte, indem er *o*-Bromnitrobenzol und Piperidin unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzte, das *o*-Nitrophenylpiperidin, $o\text{-}C_6H_4<\begin{matrix}N.C_5H_{10}\\NO_2\end{matrix}$ dar, eine Verbindung, die in grossen rubinroten Krystallen vom Schmelzpunkt 81° krystallisirt.

p-Nitrophenylpiperidin, $p\text{-}C_6H_4<\begin{matrix}N.C_5H_{10}\\NO_2\end{matrix}$, erhielt derselbe durch Einwirkung von Chlornitrobenzol auf Piperidin.

Es bildet grosse gelbe Blättchen, die den Schmelzpunkt 105.5° zeigen.

Dinitrochlorbenzol und Piperidin wirken durch einfaches Zusammenreiben sehr energisch aufeinander ein, unter Bildung von *o*-*p*-Dinitrophenylpiperidin, $C_6H_3<\begin{matrix}N.C_5H_{10}\\(NO_2)_2\end{matrix}$, einer Verbindung, die in orangefarbigen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° krystallisirt.

---

[1]) Ber. XXIV, 772.

[2]) Ber. XXI, 2281.

Es war demnach zu erwarten, dass auch Pikrylchlorid und Piperidin einen wohl charakterisirten Körper, Trinitrophenylpiperidin, $C_6H_2(NO_2)_3$, NC_5H_{10}, geben würden, welche Erwartung vollauf bestätigt wurde. Nach Beendigung dieser Arbeit stellte Turpin[1]) dieselbe Verbindung aus Pikrylchlorid und Piperidin bei Gegenwart von alkoholischem Kali dar.

Pikrylpiperidin,

$C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$.

Ich stellte mir zunächst zu diesem Zweck Pikrylchlorid dar:

50 g Pikrinsäure wurden mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid in einer Retorte mit Rückflusskühler auf dem Sandbade einige Zeit lang erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, abfiltrirt, getrocknet und gepulvert. Es enthielt noch eine bedeutende Menge einer harzartigen Substanz, behufs deren Entfernung die Masse mit Aether extrahirt wurde. Da jedoch hierbei zuviel Pikrylchlorid in Lösung ging, wurde die Extraktion mit Aether aufgegeben und das Rohprodukt unter Zusatz von Knochenkohle direkt aus Alkohol umkrystallisirt. Aus 50 g Pikrinsäure wurden so 20 g vollständig reines, fast weisses Pikrylchlorid vom Schmelzpunkt 83° erhalten.

Da nun nach der Lellmann'schen Methode durch einfaches Erhitzen molekularer Mengen Piperidin und Pikrylchlorid kein Reaktionsprodukt erhalten wurde, versuchte ich eine Methode, die Schotten[2]) zuerst zur Darstellung des Benzoylpiperidins anwendete und die, wegen ihrer Eleganz und Glattheit der Umsetzung, welche quantitativ vor sich geht, später noch häufiger von ihm und anderen Forschern, zwecks Darstellung gepaarter Verbindungen von Alkoholen und stickstoffhaltigen Verbindungen mit Säureradikalen zur Anwendung gelangte. Es ist dies die Methode, beide Componenten in Gegenwart wässrigen Alkalis zu schütteln. Der Vorgang lässt sich z. B. bei Imidbasen und Säurechloriden durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$(C_xH_y)NH + RCl + KOH = (C_xH_y)NR + KCl + H_2O.$$

1 Mol. Pikrylchlorid wurde mit 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. Kalihydrat in wässriger Lösung kräftig unter Kühlung geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich unter geringer Erwärmung rot und schied eine rotgefärbte Masse ab, die sich in Alkohol löste, die jedoch nicht aus diesem Lösungsmittel umzukrystallisiren war. Ein Versuch, der mit Natronhydrat in derselben

[1]) Journal of the Chem. Soc. 1881, I. 716.

[2]) Ber. XVII, 2544.

Weise aus dem Grunde angestellt wurde, weil das in Nebenreaktion entstehende pikrinsaure Natron leichter löslich ist, wie das Kalisalz und daher leichter auszuwaschen war, ergab dasselbe Resultat.

Darauf wurde die Reaktion in ätherischer Lösung vorgenommen und zur Bindung der frei werdenden Salzsäure ein zweites Molekül Piperidin zugesetzt.

$$2\,(C_5H_{10}\,.\,NH) + C_5H_2(NO_2)_3Cl = C_5H_{10}N\,.\,C_6H_2(NO_2)_3 + C_5H_{10}NH\,.\,HCl.$$

10 g Pikrylchlorid wurden in genügender Menge absoluten Aethers gelöst und 8 g Piperidin ($2^1/_2$ Mol.) hinzugegeben, worauf sich sofort unter Wärmeentwicklung eine rotgefärbte Masse, salzsaures Piperidin, abschied. Der Kolbeninhalt wurde dann noch zur Vollendung der Reaktion $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt, der Aether zum grössten Teil verdunstet, der Rückstand sodann in Wasser gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Das salzsaure Piperidin geht dabei in Lösung, während das bisher in Aether gelöste Pikrylpiperidin in Form einer rotgefärbten Masse ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man dann die gepaarte Verbindung in schönen grossen, orangerot gefärbten Prismen. 10 g Pikrylchlorid gaben 11.5 g Pikrylpiperidin, während nach der Theorie 11.98 g erhalten werden müssten.

Die Analyse der bei 90° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.1977 g Substanz gaben 32.2 ccm N. bei 16.9° und 757 mm Barom.

0.2252 g Substanz gaben:
0.3695 g CO_2 und
0.0863 g H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{10}NC_6H_2(NO_2)_3$		Gefunden I.	II.
C_{11}	132	44.59	44.31	— pCt.
H_{12}	12	4.05	4.26	— «
N_4	56	18.92	—	18.84 «
O_6	96	32.44	—	— «
	296	100.00		

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Pikrylpiperidin bei 106°; es ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Während also das Mononitro- und Dinitrophenylpiperidin noch vollständig basischen Charakter besitzen, ist das Trinitrophenylpiperidin, in Folge Eintritts der dritten Nitrogruppe, ein neutraler Körper. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, ferner löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Benzol und Eisessig.

Das Pikrylpiperidin wurde nun der Einwirkung oxydirender Substanzen unterworfen und zunächst Kaliumpermanganat in der Siedehitze angewendet.

Es zeigte sich dabei, dass die gepaarte Verbindung, als vollständig unlöslich in siedendem Wasser, absolut nicht von dem Oxydationsmittel angegriffen wurde und sich stets in dem, sich in geringer Menge bildenden Braunstein, in Form harter, zusammengeballter Massen wieder vorfand.

Auch Oxydationen in der Schüttelflasche und im geschlossenen Rohr bei 125°, die ausgeführt wurden, um eine innige Berührung des Pikrylpiperidins mit dem Permanganat herbeizuführen, führten nicht zum Ziel. Stets fand sich der zu oxydirende Körper im abfiltrirten Braunstein, der sich immer in geringer Menge bildete, wieder vor.

Concentrirte Salpetersäure wirkt äusserst energisch und zerstörend auf Pikrylpiperidin ein. Beim Eintragen der gepaarten Verbindung in diese Säure in der Kälte, findet nach einiger Zeit eine vollständige Lösung statt. Als die rotbraune Lösung sodann in Wasser gegossen wurde, schied sich eine gelbe flockige Masse ab, welche bald eine zähe, klebrige Consistenz annahm. Die Masse ist in Natronlauge mit roter Farbe löslich und scheidet sich auf Säurezusatz wieder aus. In kohlensaurem Natron ist sie unlöslich, weshalb hier keine Säure vorliegen kann. In Alkohol ist sie löslich, doch krystallisirt sie nicht wieder aus. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung hinterbleibt eine harzartige Substanz.

Als ich der Salpetersäure, in der Absicht, ihre zu weit gehende Wirkung zu mässigen, eine Auflösung von Harnstoff in concentrirter Salpetersäure zusetzte, fand überhaupt keine Lösung der zu oxydirenden Substanz statt.

Endlich wurde noch versucht, das Pikrylpiperidin mittels Chromsäure zu oxydiren: 2 g Substanz wurden in wenig Eisessig gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und dazu eine concentrirte Lösung von 2 g Chromsäure in Eisessig zutropfen gelassen. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt, welcher eine grüne Farbe angenommen hatte, in Wasser gegossen, wobei sich eine gelbe harzartige Masse abschied, aus welcher ein krystallisirter Körper nicht erhalten werden konnte. Auch hier war die Oxydation demnach eine zu weitgehende.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass es nicht gelingt, das Pikrylpiperidin mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln zu oxydiren und dass das Radikal Pikryl, $C_6H_2(NO_2)_3$, demnach nicht die Fähigkeit besitzt, wie das Benzoylradikal und andere Säureradikale, das Piperidin zur Oxydation geeignet zu machen; es verhält sich also das Pikrylradikal in dieser Hinsicht den Säureradikalen nicht analog.

Leichter als die Oxydation des Pikrylpiperidins, erschien nun die Reduktion dieser Verbindung, zumal auch Lellmann[1]) das *p*-Nitrophenylpiperidin zu *p*-Amidophenylpiperidin reducirte.

1 g Pikrylpiperidin wurde mit 6 g Zinn und concentrirter Salzsäure zu einem Brei übergossen und so lange erwärmt, bis eine vollständig klare Lösung erfolgte. Beim Erkalten war das ungelöste Zinn mit einem weissen Krystallbrei bedeckt, welcher das Zinndoppelsalz der Amidoverbindung darstellte. Es wurde darauf Wasser zugefügt, worauf vollständige Lösung des Zinndoppelsalzes erfolgte und die Lösung vom unangegriffenen Zinn abgegossen. Aus dieser Lösung wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft, wobei es sich stark schwärzte.

Da aus der eingeengten Lösung nichts auskrystallisirte, wurde vollständig zur Trockne verdampft. Der Abdampfrückstand bildete jedoch eine schwarze klebrige Masse, aus dem ein krystallisirtes Produkt, auch beim Behandeln mit Knochenkohle, nicht zu gewinnen war.

Dieselbe Erscheinung des Verharzens zeigte sich bei allen anderen Reduktionsversuchen, die in dieser Richtung angestellt wurden, wie bei der Reduktion mittels Zinkstaub und Eisessig und mittels Schwefelammonium.

Stets schien sich das entstandene Triamidophenylpiperidin beim Eindampfen in Piperidin und Triamidophenol zu zersetzen, denn einerseits zeigte sich der Geruch nach Piperidin, andererseits liess sich aus der eingeengten Flüssigkeit durch Neutralisation mit Kalihydrat ein Körper nicht abscheiden. Die Flüssigkeit bräunte sich in diesem Falle, ein Zeichen, dass Triamidophenol vorlag, welches sich bekanntlich sehr leicht zersetzt und deshalb nicht erhalten werden konnte.

Um das Eindampfen zu verhindern, wurde in die kalte Lösung des Pikrylpiperidins mittels Zinn und Salzsäure so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis sich das Zinndoppelsalz auszuscheiden begann, worauf die Flüssigkeit bis zur vollständigen Abscheidung dieses Salzes einen Tag in der Kälte stehen gelassen wurde. Das Salz wurde abfiltrirt, in wenig Wasser gelöst und das Zinn mittels Schwefelwasserstoff aus der Lösung ausgefällt. Im Filtrat vom Schwefelzinn konnte jedoch durch einen Salzsäurestrom das salzsaure Salz der reducirten Verbindung nicht gefällt werden. Beim Eindampfen trat dieselbe Erscheinung der Schwärzung und Verharzung der Masse auf, wie bei den anderen Versuchen.

Zum Schluss mag noch erwähnt werden, dass das Brom-Produkt des Pikrylpiperidins sehr unbeständig ist.

Auf Zusatz von Brom zu einer gut gekühlten concentrirten Auflösung von Pikrylpiperidin in Eisessig entsteht unter Wärmeentwicklung

[1]) Ber. XXI, 2281.

ein festes Bromprodukt, welches jedoch beim Umkrystallisiren aus Eisessig das Brom wieder abgiebt. Auch beim Trocknen des abgesaugten Rohprodukts über Schwefelsäure im Vakuum erleidet es Zersetzung, denn Brom konnte nachher in dem so getrockneten Produkt nicht nachgewiesen werden.

II.

Ich versuchte nun, durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid, $C_6H_5SO_2Cl$, auf Piperidin, das Radikal, $C_6H_5SO_2$, in den Atomcomplex des Piperidins einzuführen.

Kurz vor Beginn der vorliegenden Arbeit wurde bereits von anderer Seite gezeigt, dass das Benzolsulfonchlorid in ähnlicher Weise auf stickstoffhaltige Basen reagirt, wie das Benzoylchlorid.

Hinsberg[1]) nämlich gründete auf das Verhalten des Benzolsulfonchlorids gegen die verschiedenen Aminbasen ein Verfahren zum Nachweis und zur Trennung von primären, secundären und tertiären Aminen.

Gegen tertiäre Amine bleibt Benzolsulfonchlorid bei Gegenwart von Alkalien ohne Einwirkung.

Auf secundäre Amine reagirt Benzolsulfonchlorid unter Mitwirkung von Kalilauge, indem in Alkohol und Säuren unlösliche feste oder ölige Phenylsulfamide entstehen.

Auf primäre Amine der Fettreihe und der aromatischen Reihe reagirt Benzolsulfonchlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, welche in der im Ueberschuss vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch die Nähe der Phenylsulfongruppe stark saure Eigenschaften erhält. Aus der Lösung können sie durch Salzsäure leicht gefällt werden. Die Reaktion versagte bei denjenigen Aminen, welche bereits mit einem Säureradikal oder einer andern stark negativen Gruppe verbunden sind (Säureamide und Halogen und Nitroderivate der Aminbasen).

Indem nun Benzolsulfonchlorid der Einwirkung des als Imidbase anzusehenden Piperidins unterworfen wurde, fand ich die von Hinsberg aufgestellte Behauptung betreffs der Imidbasen bestätigt.

Phenylsulfopiperidin,

$C_5H_{10}N.C_6H_5SO_2$.

Diese Verbindung wurde kurz nach Beendigung dieser Arbeit von Hinsberg[2]) dargestellt. Ich stellte sie auf folgende Weise dar:

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2962.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 265, 182.

Moleculare Mengen Benzolsulfonchlorid, Piperidin und Kalihydrat wurden in wässriger Lösung in einer Stöpselflasche kräftig geschüttelt, während ich mich von der alkoholischen Reaction der Mischung öfters überzeugte. Da bald Erwärmung eintrat, wurde von Zeit zu Zeit gekühlt. Es schied sich ein weisser Körper ab, der nach einigen Stunden abgesaugt und zur Entfernung des Alkalis mit Wasser ausgewaschen wurde. Das Rohproduct wurde sodann aus 96 procentigem Alkohol, dem etwas Wasser bis fast zur Trübung (in der Hitze) zugesetzt wurde, umkrystallisirt und die gepaarte Verbindung aus diesem Lösungsmittel in grossen weissen Prismen erhalten.

Vergleichsweise wurde ein zweiter Versuch zur Darstellung dieses Körpers in ätherischer Lösung in der bei der Darstellung des Pikrylpiperidins angegebenen Weise angestellt und eine dem Schmelzpunkt und den anderen Eigenschaften nach vollkommen identische Verbindung in derselben Ausbeute erhalten.

Wegen des geringen Verbrauchs an Piperidin bei der Schottenschen Methode (1 Mol. gegenüber 2 Mol.) und der Einfachheit derselben, wurde bei der Darstellung grösserer Mengen der gepaarten Verbindung dieser Methode der Vorzug gegeben. Die Ausbeute wurde bei einem Versuch, bei dem ich von 35 g Benzolsulfonchlorid ausging, auf 90 pCt der theoretischen Ausbeute gesteigert.

Die Analyse der bei 75° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0.2075 g Substanz gaben:
0.211 g $BaSO_4$.

0.2197 g Substanz gaben:
0.469 g CO_2 und
0.1396 g H_2O.

	Ber. auf $C_5H_{10}N.C_6H_5SO_2$		Gefunden I.	II.	
C_{11}	132	58.61	58.22	—	pCt.
H_{15}	15	6.66	7.07	—	»
O_2	32	14.22	—	—	»
S	32	14.22	—	13.98	»
N	14	6.29	—	—	»
	225	100.00.			

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Phenylsulfopiperidin bei 92° zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Es ist unlöslich in kaltem Wasser; in siedendem Wasser schmilzt es, wobei es etwas in Lösung geht. Es ist ferner unlöslich in Alkalien und Säuren (concentrirte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe unter Entwickelung brauner

Dämpfe). Es ist löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Chloroform besonders leicht in Benzol und Eisessig.

Die Behauptung von Hinsberg, dass bei der Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Imidbasen in Alkohol unlösliche Verbindungen entstehen, trifft also hier nicht zu.

Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure,

$$NH<\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H\end{matrix}.$$

Zwecks Oxydation des Phenylsulfopiperidins wurden 5 g dieses Körpers in einem emaillirten Topf mit 1 l Wasser kräftig gekocht und in die siedende Flüssigkeit, deren verdampfendes Wasser stets wieder ersetzt wurde, eine wässrige Lösung von 8 g Kaliumpermanganat langsam unter kräftigem Umrühren hinzutropfen gelassen. War alles Permanganat hinzugegeben, so wurde noch einmal bei bedecktem Gefäss aufgekocht und das unangegriffene Permanganat durch etwas Alkohol zerstört.

Nachdem der Topfinhalt erkaltet war, wurde der abgeschiedene Braunstein abfiltrirt (ein Auswaschen wurde vermieden, weil das Filtrat dann trübe durchlief), das vollständig klare, schwach alkalisch reagirende Filtrat auf ca. 100 ccm eingedampft und in der Kälte einige Stunden stehen gelassen. Es hatte sich dann ein krystallinischer Körper abgeschieden, welcher abfiltrirt wurde und sich, wie später gezeigt werden wird, als Benzolsulfonamid erwies.

Das Filtrat von diesem Körper, welches stark alkalische Reaction zeigte, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf sich ein weisser Körper abschied, welcher bald krystallinische Struktur annahm. Er wurde nach einiger Zeit abgesaugt und getrocknet.

Das so erhaltene Oxydationsprodukt löst sich leicht in kohlensaurem Natron, aus welcher Lösung es auf Säurezusatz wieder ausgefällt werden konnte, ein Beweis, dass hier eine Säure vorlag.

Aus dem abfiltrirten Braunstein wurde durch Extraktion mittels Alkohol ein Theil des unveränderten Phenylsulfopiperidins, wie die Schmelzpunktsbestimmung zeigte, wiedergewonnen.

Um eine grössere Menge der Säure zu gewinnen und die Verhältnisse zur Erzielung einer möglichst grossen Ausbeute zu ermitteln, wurden die Versuche in verschiedener Weise variirt und dabei festgestellt dass eine starke Concentration der Lösung und ein zu anhaltendes und kräftiges Kochen insofern schädlich ist, als sich in diesem Falle stets viel Benzolsulfonchlorid bildete.

Zur Ermittlung der zur Oxydation erforderlichen Menge Permanganat wurden 6 Versuche angestellt, wobei jedesmal von 20 g Phenylsulfopiperidin ausgegangen wurde.

20 g Phenylsulfopiperidin, oxydirt mittels

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
20	30	32	34	36	40 g	Permanganat,

gaben:

6	8.5	8.8	11.4	9	6.1 g Säure,
1.7	3	3.2	3.2	3.8	4.8 g Benzolsulfonamid,
9	3	1.8	1.3	0.9	0.7 g unveränderte Substanz.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass das Verhältniss 34 g Permanganat auf 20 g der Piperidinverbindung am günstigsten ist und zwar wird hier eine Ausbeute von 57 pCt. vom Gewicht des angewendeten Phenylsulfopiperidins erhalten. Es entspricht diese Ausbeute genau 50 pCt. der theoretisch zu berechnenden Menge der Säure.

Man ersieht ferner aus der vorstehenden Tabelle, dass, je kräftiger man oxydirt, je mehr Benzolsulfonamid erhalten wird, dass demnach die Säure als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Phenylsulfopiperidins aufzufassen ist. Bei genügender Menge Permanganat gelingt es jedenfalls, das gesammte Phenylsulfonpiperidin in Benzolsulfonamid überzuführen.

Nachdem eine grössere Menge der Säure dargestellt war, wurde sie aus Wasser umkrystallisirt und dabei constatirt, dass 100 Theile siedendes Wasser 5.8 Theile Säure lösen.

Die Analyse der bei 75° getrockneten Substanz (ein Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure wurde der Anhydridbildung wegen vermieden) ergab folgende Werte:

0.2567 g Substanz gaben
0.2393 g $BaSO_4$[1]).

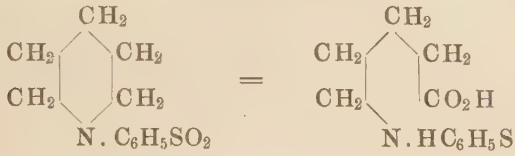
0.2237 g Substanz gaben
0.4228 g CO_2 und
0.1262 g H_2O.

auf $C_6H_5SO_2NH.(CH_2)_4.CO_2H$	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{11}	132	51.36	51.55	—	pCt.
H_{15}	15	5.84	6.28	—	»
O_4	64	25.90	—	—	»
N	14	5.45	—	—	»
S	32	12.45	—	12.81	»
	257	100.00.			

[1]) Bei der Schwefelbestimmung wurde, da die Oxydation im geschlossenen Rohr mittels rauchender Salpetersäure zu geringe Zahlen gab, nachher noch der eingedampfte Rückstand mit Soda und Salpeter verascht.

Die Thatsache, dass die Werte für Kohlenstoff und Schwefel etwas höher als die berechneten Werte gefunden wurden, was auch Schotten[1]) bei seiner Benzoyl-δ-amidovaleriansäure beobachtete, ist höchst wahrscheinlich der Gegenwart einer geringen Menge Anhydrid zuzuschreiben.

Die Bildung der Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure erfolgt analog der Bildung der Benzoyl-δ-amidovaleriansäure, indem die Trennung des Piperidinkerns bei der Oxydation am Stickstoffatome erfolgt:



Aus Wasser umkrystallisirt, erhält man die Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 97° schmelzen. Sie ist löslich in wässrigem Ammoniak, Soda, Alkalien, Aether, Ligroïn, Eisessig und concentrirter Salzsäure (wobei sie gespalten wird), schwer löslich in Benzol und Chloroform. In kaltem Wasser ist sie unlöslich; die in siedendem Wasser erfolgte Lösung zeigt deutlich saure Reaktion.

Einer Anhydridbildung scheint die Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure in geringerem Grade fähig zu sein, wie die Benzoyl-δ-amidovaleriansäure.

Erhitzt man sie längere Zeit auf 130°, so findet keine Anhydridbildung statt, denn das erkaltete Produkt erweist sich, seiner Löslichkeit in kohlensaurem Natron wegen, als reine unveränderte Säure.

Erhitzt man sie längere Zeit mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so fällt, auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Masse, ein ölartiger Körper aus, der mittels Aether extrahirt wurde. Der Aether wurde verdunstet und der Rückstand zwecks Krystallisation ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Nach ca. 8 Tagen war er zu einer harten Krystallmasse erstarrt, die wegen ihrer leichten Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln nicht umzukrystallisiren war. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung des gepulverten, mit Aether etwas ausgewaschenen Rohprodukts ergab ungenügende Werte. Dass jedoch in der Hauptmenge das Anhydrid vorlag, ersah ich daraus, dass der Körper in Sodalösung und Natronlauge nahezu unlöslich war. Beim Kochen mit Natronlauge jedoch ging er in Lösung, indem sich das Anhydrid in das Natriumsalz der Säure verwandelt. Auf Zusatz von Salzsäure liess sich aus dieser Lösung die gepaarte Säure wieder ausfällen.

[1]) Ber. XVII. 2546.

Die Salze der Alkalien, Erdalkalien, das Blei und Quecksilbersalz der Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure sind in Wasser leicht löslich; die Salze der anderen Schwermetalle sind schwer löslich und können aus neutraler Lösung der Säure als dicke Niederschläge gefällt werden.

Phenylsulfo-δ-amidovaleriansaures Silber,

$$NH<\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\(CH_2)_4\,.\,CO_2Ag.\end{matrix}$$

Die Säure wurde in wässriger Suspension mit Magnesia usta gekocht, filtrirt und zur heissen verdünnten Lösung des Magnesiasalzes salpetersaures Silber gesetzt. Beim Erkalten schied sich das Silbersalz in schönen seideglänzenden Blättchen aus, die in Wasser und Alkohol fast unlöslich sind.

Eine Silberbestimmung des wasserfrei krystallisirenden bei 100° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0.193 g Substanz gaben im Porzellantiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0.057 g Ag.

Ber. auf $C_{11}H_{14}O_4NSAg$		Gefunden
Silber	29.67	29.53 pCt.

Phenylsulfo-δ-amidovaleriansaures Kupfer,

$$[NH(C_6H_5SO_2)(CH_2)_4CO_2]_2Cu.$$

Setzt man eine Lösung von Kupferacetat zu einer neutralen Lösung der Säure, so entsteht ein dicker blauer Niederschlag, der sich beim längeren Kochen mit viel Wasser wieder löst, wobei sich die Lösung, in Folge Bildung basischer Salze, etwas schwärzt. Beim Erkalten der filtrirten klaren Lösung scheiden sich warzenförmige Krystallaggregate aus, die unter dem Mikroskop als aus säulenförmigen Prismen zusammengesetzt erscheinen. Das Salz krystallisirt wasserfrei und ist in Wasser schwerlöslich, in Alkohol unlöslich.

Eine Kupferbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.3107 g Substanz gaben im Porzellantiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0.044 g CuO.

Ber. auf $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Cu$		Gefunden
Kupfer	11.04	11.31 pCt.

Phenylsulfo-δ-amidovaleriansaures Barium,

$$[NH\,.\,C_6H_5SO_2(CH_2)_4CO_2]_2Ba.$$

In eine siedende wässrige Suspension der Säure wurde Barytwasser bis zur deutlichen alkalischen Reaktion hinzugegeben und aus der erwärmten Lösung, durch Einleiten von Kohlensäure, der über-

schüssige Baryt ausgefällt. Beim Einengen der filtrirten Lösung krystallisirte nichts heraus. Beim vollständigen Abdampfen zur Trockne blieb eine weisse klebrige Masse zurück, die jedoch auch unter der Luftpumpe nicht krystallisirte. Nach längerem Stehen der mit Alkohol angerührten Masse im Vakuum über Schwefelsäure, erhärtete sie vollständig, doch auch in diesem Zustande war das Salz nicht umzukrystallisiren.

Eine Barytbestimmung, welche mit der bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten, erhärteten Masse ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

0.4318 g Substanz gaben
0.1558 g $BaSO_4$.

Ber. auf $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Ba$		Gefunden
Barium	21.11	21.21 pCt.

Das Salz krystallisirt wasserfrei, ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol.

Phenylsulfo-δ-amidovaleriansaures Zink,

$[NH . C_6H_5SO_2(CH_2)_4CO_2]_2Zn + 2\,H_2O$.

Zwecks Darstellung dieses Salzes kocht man die Säure in wässriger Suspension mit Zinkoxyd. Beim Erkalten der vom ungelösten Zinkoxyd abfiltrirten Lösung scheidet sich das Salz in weissen Nadeln aus. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man eine grössere Menge dieses Salzes, so dass es als in Wasser ziemlich löslich bezeichnet werden kann. In Alkohol ist es unlöslich.

Das Salz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, denn eine Krystallwasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.545 g des lufttrocknen Salzes verloren beim Trocknen bei 120° bis zur Gewichtsconstanz: 0.0317 g H_2O.

Ber. auf $(C_{11}H_{14}NSO_4)_2Zn + 2H_2O$		Gefunden
Wasser	5.87	5.82 pCt.

Eine Zinkbestimmung des bei 120° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0.7658 g Substanz gaben
0.128 g ZnS auf gewogenem Filter bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Ber. auf $(C_{11}H_{14}NSO_4)_2Zn$		Gefunden
Zink	11.26	11.20 pCt.

Die Ester der Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure scheinen ölartige Körper zu sein.

Der Methylester, der in methylalkoholischer Lösung, aus dem Silbersalz und Methyljodid dargestellt wurde, blieb nach dem Verdampfen der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung als ölartiger Körper zurück, der in der Kälte und über Schwefelsäure im Vakuum zähflüssig wurde, jedoch nicht krystallisirte. Er wurde deshalb nicht näher untersucht.

Versuche, die Phenyl-δ-amidovaleriansäure mittels salpetriger Säure, Amylnitrit, Aethylnitrit und Einleiten von freiem Chlor, nach der von Gössmann [1]) empfohlenen Methode, in ihre Oxysäure,

$$CH_2 < \begin{matrix} O \cdot C_6H_5SO_2 \\ (CH_2)_3CO_2H, \end{matrix}$$

überzuführen, führten leider nicht zum Ziel.

Spaltungsversuche.

Es lag nun nahe, die Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure in derselben Weise, wie Schotten [2]) die Benzoyl-δ-amidovaleriansäure in die Benzoësäure und Amidovaleriansäure gespalten hatte, in ihre Componenten, Benzolsulfonsäure und Amidovaleriansäure zu zerlegen.

Zu diesem Zweck wurden 5 g der reinen Säure mit 15 ccm concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt.

Behufs Trennung der beiden resultirenden Säuren wurde zunächst das Verhalten der Benzolsulfonsäure untersucht und diese aus Benzolsulfonchlorid durch Kochen mit Kalilauge dargestellt. Trotz längerem Stehen im Vakuum konnte sie jedoch nicht krystallisirt erhalten werden. Die, eine syrupartige Masse darstellende Benzolsulfonsäure wurde auf ihr Verhalten gegen Aether untersucht und dabei constatirt, dass sie in Aether löslich ist. Da die salzsaure δ-Amidovaleriansäure nach Schotten in Aether vollständig unlöslich ist, so wurde dieses Verhalten der beiden Säuren gegen Aether zur Trennung benutzt und dabei in folgender Weise verfahren:

Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, in eine Schale gebracht und die Salzsäure auf dem Wasserbade verdampft. Der eingedampfte Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, durch ein aschefreies Filter filtrirt und die Säure mit Aether gefällt. Es entsteht ein weisser amorpher Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde.

Als mit der getrockneten Substanz eine Chlorbestimmung ausgeführt werden sollte, trat auf Zusatz von Silbernitrat eine äusserst schwache Chlorreaktion ein. Dahingegen wurde in dem Produkt eine deutliche Schwefelreaktion nachgewiesen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **90**, 181.
[2]) Ber. XXI, 2240.

Die Analyse der Substanz bestätigte nun die Vermutung, dass sich nicht das salzsaure Salz der δ-Amidovaleriansäure gebildet hatte, sondern das benzolsulfonsaure Salz. Die Benzolsulfonsäure hatte sich in diesem Falle stärker erwiesen, als die Salzsäure.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.2675 g Substanz gaben:
0.2168 g $BaSO_4$.

0.2196 g Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben;
0.384 g CO_2
0.126 g H_2O.

	Berechnet auf $C_5H_{11}O_2N \cdot C_6H_5SO_3H$		Gefunden I.	II.	
C_{11}	132	48.00	47.70	—	pCt.
H_{17}	17	6.18	6.38	—	»
O_5	80	29.10	—	—	»
N	14	5.09	—	—	»
S	32	11.63	—	11.14	»
	275	100.00			

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt das benzolsulfonsaure Salz der δ-Amidovaleriansäure bei ca. 105° zu schmelzen, doch bleibt noch ein Teil desselben fest, bis dann die ganze Menge bei 145° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist. Nimmt man dann mit der erkalteten Probe den Schmelzpunkt noch einmal, so schmilzt das Salz glatt bei 107°. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass sich die Benzolsulfonsäure bei höheren Temperaturen in Benzol und Schwefelsäure spalten würde, wurden 5 g der Säure mit 15 ccm rauchender Salzsäure und der zur Bindung der frei werdenden Schwefelsäure notwendigen Menge Chlorbaryum (4.75 g) im geschlossenen Rohr ½ Tag lang auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich weder Druck noch Verkohlung, was jedoch bei einem Vorversuch, ohne Zusatz von Chlorbaryum, in Folge der Einwirkung der freien Schwefelsäure der Fall gewesen war.

Der Rohrinhalt, welcher deutlichen Benzolgeruch zeigte, wurde in eine Schale gebracht, etwas Chlorbaryum zugesetzt und darauf bis zur Staubtrockne verdampft, um das Benzol zu verflüchtigen.

Der eingedampfte pulverisirte Rückstand wurde mit möglichst wenig absolutem Alkohol extrahirt, das unlösliche Baryumsulfat abfiltrirt und die salzsaure δ-Amidovaleriansäure mit Aether zu fällen versucht.

Da dies jedoch nicht gelang, wurde die mit Aether versetzte alkoholische Lösung vollständig zur Trockne verdampft und der syrupöse Rückstand über Schwefelsäure und Kalk ins Vacuum gestellt. Nach einigen Wochen war er vollständig zu einer äusserst hygroskopischen Masse erstarrt, welche, aus dem Exsikkator herausgebracht, sofort wieder flüssig wurde. Da die Versuche, die so erhaltene Masse, durch Wiederlösen in Alkohol und Versetzen mit Aether, krystallisirt zu erhalten, leider erfolglos blieben, wurde mit dem bis zur Gewichtsconstanz getrocknetem Rohprodukt eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche jedoch, auf die salzsaure δ-Amidovaleriansäure berechnet, ein ungünstiges Resultat ergab.

Dass ich jedoch in dem Rohprodukt, welches übrigens deutlich den specifischen Baldriansäuregeruch zeigte, die salzsaure δ-Amidovaleriansäure vor mir hatte, ersah ich daraus, dass es mir leicht gelang, die syrupöse Masse in die Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure zurückzuverwandeln.

Ich verfuhr dabei in derselben Weise wie Baum[1]) bei der Synthese der Hippursäure und Schotten[2]) bei der Synthese der Benzoyl-δ-amidovaleriansäure, indem ich das mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzte Rohprodukt mit Benzoylsulfonchlorid in alkalischer Lösung schüttelte. Beim Ansäuern dieser Lösung fiel dann ein Körper aus, der sich, seinem Schmelzpunkt und seinen andern Eigenschaften nach, als vollständig identisch mit der Phenylsulfon-δ-amidovaleriansäure erwies.

Benzolsulfonamid. (Phenylsulfamid),

$C_6 H_5 SO_2 NH_2$.

Wie bei der Darstellung der Phenyl-δ-amidovaleriansäure angegeben ist, krystallisirt beim Erkalten der vom Braunstein abfiltrirten, eingeengten alkalischen Lösung, ein Körper aus, welcher sich als Benzolsulfonamid erwies.

Aus Wasser umkrystallisirt, wurde er in schönen weissen, glänzenden Blättchen erhalten.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

0.2388 g Substanz gaben
18.9 ccm N bei 20.5° und 755 mm Barom.

0.2242 g Substanz gaben
0.3742 g CO_2 und
0.0958 g H_2O.

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie IX, 465.
[2]) Ber. XXI, 2239.

Berechnet auf $C_6H_5SO_2NH_2$			Gefunden I.	II.	
C_6	72	45.86	45.52	—	pCt.
H_7	7	4.46	4.76	—	»
O_2	32	20.38	—	—	»
N	14	8.92	—	8.97	»
S	32	20.38	—	—	»
	157	100.00			

Der Schmelzpunkt des Benzolsulfonamids wird von den verschiedenen Autoren verschieden angegeben.

Otto[1]), welcher diese Verbindung aus dem Benzolsulfonbromid darstellte, beobachtete den Schmelzpunkt desselben bei 149°.

Stenhouse[2]) gewann das Benzolsulfonamid durch trockene Destillation des benzolsulfonsauren Ammoniums; er giebt den Schmelzpunkt desselben zu 153° an.

Meyer und Ador[3]) stellten, gelegentlich einer Untersuchung zum Beweis der Identität der aus Sulfanilsäure dargestellten Benzolsulfonsäure mit der aus Benzol gewonnenen Benzolsulfonsäure, Benzolsulfonchlorid aus Sulfanilsäure dar und beobachteten den Schmelzpunkt desselben nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 147 bis 148°.

Hybenneth[4]) endlich erhielt Benzolsulfonamid aus dem *m*-Amidobenzolsulfamid mittels Ueberführung in die Diazoverbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2NH_2 \\ N-N.NO_3 \end{matrix}$. Nach ihm schmilzt dieser Körper bei 156°.

Ich kann diese verschiedenen Angaben noch um eine vermehren. Das von mir dargestellte Benzolsulfonamid zeigte nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser stets genau den Schmelzpunkt 150°.

Die andern von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften des Benzolsulfonamids kann ich nur bestätigen.

III.

Es war nun anzunehmen, dass sich das Radikal des Benzolsulfonchlorids, in derselben Weise wie es sich in den Atomcomplex des Piperidins einführen liess, mit dem Tetrahydrochinolin condensiren würde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **141**, 374.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 294.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **159**, 11.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **221**, 206.

Phenylsulfotetrahydrochinolin,

$C_9 H_{10} N . C_6 H_5 SO_2$.

Zwecks Darstellung des zu meinen Versuchen nothwendigen Tetrahydrochinolins verfuhr ich im Allgemeinen nach der Methode von Wischnegradsky und von Hoffmann und Königs[1]):

50 g Chinolin wurden mit 180 Teilen Zinn, 500 g concentrirter Salzsäure und 100 g Wasser einige Tage auf dem Wasserbade erwärmt, indem nach einiger Zeit noch 20 g Zinn hinzugegeben wurden, um stets einen Ueberschuss von Zinn zu haben. Der Kolbeninhalt wurde sodann in einer Abdampfschale, behufs Entfernung der Salzsäure zur Trockne verdampft, der erstarrte, kalte Kuchen in einen Kolben gebracht, mit roher Natronlauge alkalisch gemacht und das Tetrahydrochinolin mittels Wasserdampfs überdestillirt.

Bemerkenswert hierbei ist, dass das Tetrahydrochinolin, wenn man dem Kuchen, um den Kolbeninhalt nicht zu sehr zu verdünnen, festes Aetznatron zusetzt, bei deutlich saurer Reaktion überdestillirt. In diesem Falle geriet das Aetznatron, als Wasserdampf eingeleitet wurde, ins Schmelzen, wodurch unter Schwärzung der Masse eine derartig stürmische Gasentwicklung hervorgerufen wurde, dass das Tetrahydrochinolin ohne von der mitgerissenen Salzsäure zersetzt zu werden, überdestillirte.

Als, zur Aufklärung dieser Erscheinung, ohne Zusatz von Alkali bei deutlich saurer Reaktion destillirt wurde, ging kein ölartiger Körper über.

Dass jedoch das bei saurer Reaktion übergehende Oel Tetrahydrochinolin gewesen war, ergab sich aus der Identität seines Benzolsulfonprodukts mit demjenigen, welches ich aus dem bei alkalischer Reaktion übergehenden Destillat erhielt.

Das durch Destillation mittels Wasserdampfs erhaltene Tetrahydrochinolin wurde nun bei alkalischer Reaktion mit Benzolsulfonchlorid geschüttelt, worauf sich unter geringer Erwärmung ein Oel absonderte. Nach einiger Zeit wurde dasselbe mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung behufs Entfernung geringer Mengen Chinolin mit stark verdünnter Salzsäure geschüttelt, die salzsaure Lösung von der ätherischen abgelassen, letztere gewaschen, getrocknet und der Aether verdunstet.

Auf Zusatz von Alkohol zu der eingedunsteten Lösung erstarrte dieselbe zu einer krystallinischen Masse.

[1]) Ber. XVI, 728.

Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die neue Verbindung sodann in schönen weissen Blättchen, welche bei 67° schmelzen.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0.260 g Substanz gaben 0.226 g $BaSO_4$.
0.2248 g Substanz gaben 10.2 ccm N bei 16.5° und 755 mm.
0.2437 g Substanz gaben 0.5897 g CO_2 und 0.127 g H_2O.

II. 0.2425 g Substanz gaben 0.2037 g $BaSO_4$
0.232 g Substanz gaben 10.6 ccm N bei 16° und 752 mm B.
0.222 g Substanz gaben 0.5328 g CO_2 und 0.1145 g H_2O.

	Berechnet auf $C_9H_{10}N.C_6H_5SO_2$		Gefunden I.	II.
C_{15}	180	65.93	65.99	65.46 pCt.
H_{15}	15	5.50	5.80	5.74 »
N	14	5.13	5.24	5.27 »
S	32	11.72	11.95	11.55 »
O_2	32	11.72	—	— »
	273	100.00		

Das Phenylsulfotetrahydrochinolin ist unlöslich in Wasser, auch in siedendem, ferner in Säuren und Alkalien. Es ist löslich in Aether, Ligroïn, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Oxydationsversuche.

Das Phenylsulfotetrahydrochinolin wurde nun der Oxydation mittels Kaliumpermanganats unterworfen, in der festen Voraussetzung, dass es zu Phenylsulfoisatinsäure oxydirt werden würde.

Diese Voraussetzung bestätigte sich jedoch nicht.

Die Oxydation wurde in der bei der Darstellung der Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure angegebenen Weise ausgeführt und beim ersten Versuch auf 10 g der gepaarten Verbindung 15 g Permanganat angewendet.

Sehr bemerkenswert dabei ist, dass die vom Braunstein abfiltrirte, schwach alkalische Lösung prachtvolle violette Fluorescenz zeigt. Die Lösung wurde auf ca. 50 ccm eingedampft und erkalten gelassen. Hierbei schied sich eine geringe Menge eines gelben Körpers ab, der abfiltrirt und von mehreren Versuchen gesammelt wurde.

Das deutlich alkalisch reagirende Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich die Flüssigkeit unter Kohlensäureentwickelung trübte und nach einiger Zeit eine sehr geringe Menge (einige Centigramm) eines amorphen, gelben Körpers absetzte. Er wurde abfiltrirt und getrocknet.

Da er in Natronlauge und Sodalösung leicht löslich war, aus welchen Lösungen er auf Säurezusatz wieder gefällt werden konnte, erwies er sich als eine Säure.

Eine kleine Probe der Substanz wurde in einem trocknen Reagirrohr vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, um die Säure in ihr Anhydrid, das vermeintliche Phenylsulfoisatin zu verwandeln. Als mit der so vorbereiteten Probe die Indopheninreaktion[1]) angestellt wurde, (indem ich sie mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol schüttelte) trat keine Blaufärbung ein, ein Beweis, dass kein Isatin vorlag.

Die Oxydation war also hier ganz anders verlaufen, als bei der Oxydation des Benzoyltetrahydrochinolins[2]).

Es war überhaupt nur sehr wenig Substanz oxydirt worden, denn die Hauptmenge desselben fand sich, wie bei der Oxydation des Pikrylpiperidins, im abfiltrirten Braunstein in Form zusammengeballter Massen wieder vor und wurde durch Extraktion mittels Alkohols wiedergewonnen.

Auch eine Oxydation im geschlossenen Rohr erwies sich zur Erzielung einer grösseren Ausbeute als erfolglos.

Das Phenylsulfotetrahydrochinolin ist in siedendem Wasser nahezu unlöslich und entzieht sich deshalb zum grössten Teile der oxydirenden Wirkung des Permanganats.

Um zu einer zur Analyse der Säure nötigen Menge Substanz zu gelangen, wurden die Versuche variirt und bei folgendem Verfahren die relativ beste Ausbeute erhalten:

2 g Phenylsulfotetrachinolin wurden mit einer Lösung von 8 g Permanganat, die allmählich hinzugegeben wurde, bei bedecktem Topfe so lange kräftig gekocht bis die Lösung vollständig entfärbt war. Das Filtrat von 4 derartigen Versuchen wurde zusammen bis auf 100 ccm eingedampft und in der oben angegebenen Weise weiter behandelt.

Da ein Umkrystallisiren der so erhaltenen Substanz nicht erzielt werden konnte, wurde dieselbe in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, durch ein aschefreies Filterchen filtrirt und die Säure aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser in amorphem Zustande gefällt.

Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

[1]) Ber. XVIII, 2637.

[2]) Ber. XXIV, 773.

I. 0.1979 g Substanz gaben
10.5 ccm N bei 21° und 766 mm Barom.

0.2355 g Substanz gaben
0.4814 g CO_2 und
0.098 g H_2O.

II. 0.2014 g Substanz gaben 0.1595 g $BaSO_4$.
0.2116 g Substanz gaben 0.1686 g $BaSO_4$.

	Berechnet auf $C_6H_5SO_2NH.C_6H_4CO.CO_2H$		Gefunden I.	II.	
C_{14}	55.09		55.75	—	pCt.
H_{11}	3.61		4.63	—	»
S	10.49		10.87	10.94	»
O_5	26.22		(22.63)	—	»
N	4.59		6.09	—	»
	100.00				

Ein Vergleich der gefundenen Werte mit denen für die Phenylsulfoisatinsäure berechneten zeigt nun deutlich, dass letztere Säure hier nicht vorliegen konnte.

Die Constitution der fraglichen Säure konnte ich leider nicht ermitteln; die Analyse ergab nur, dass die Oxydation in diesem Falle nicht bis zur substituirten Isatinsäure gegangen war.

Aus der Analyse des Silbersalzes, von dem mir leider eine für eine genaue Silberbestimmung ungenügende Menge vorlag, ersah ich nur, dass die Säure einbasisch war.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die analysirte Substanz bei 190° zu schmelzen und ist bei 205° unter vollständiger Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Sie hat einen äusserst bitteren Chinin ähnlichen Geschmack und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, welche Lösungen sämmtlich prachtvolle violette Fluorescenz zeigen.

Mit vielem Wasser gekocht geht die Substanz nach einiger Zeit in Lösung, aus welcher Lösung nach einem Tage Krystalle ausfallen, welche glatt bei 207° schmelzen und beim Wiederlösen keine Fluorescenz zeigen. Auch sie geben mit Vitriolöl und thiophenhaltigen Benzol geschüttelt keine Indopheninreaktion. Eine zur Analyse hinreichende Menge dieser Krystalle konnte nicht erhalten werden.

Der aus der eingeengten alkalischen Lösung beim Erkalten ausfallende gelbe Körper wurde aus Wasser umkrystallisirt, aus welcher Lösung er in kleinen Nadeln erhalten werden kann. In Alkohol ist er schwer löslich und fällt aus dieser Lösung amorph wieder aus. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt derselbe glatt bei 147° zu einer

hellgelben Flüssigkeit. In Alkali und kohlensaurem Natron ist er unlöslich; seine Lösungen in Wasser und Alkohol zeigen dieselbe Fluorescenz, wie die Säure.

Leider reichte die Menge, die mir von diesem Körper zu Gebote stand, zu einer Analyse nicht aus.

Ich versuchte hierauf das Phenylsulfotetrahydrochinolin mittels rauchender Salpetersäure zu oxydiren. In diesem Falle entstand ein in Soda unlösliches Nitroprodukt, welches in die Flamme gebracht, rasch verpufft.

Es wurde nicht näher untersucht.

Da durch Oxydation des Phenylsulfotetrahydrochinolins nicht zu der Phenylsulfoisatinsäure zu gelangen war, versuchte ich, dieselbe synthetisch aus Isatin, durch Kochen desselben mit Natronlauge und nachherigem Schütteln des isatinsauren Natriums mit Benzolsulfonchlorid darzustellen, um ihre Eigenschaften näher zu studiren.

Es ergab sich jedoch, dass auf Säurezusatz zu der geschüttelten Lösung das Isatin unverändert wieder ausgefällt wurde.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass das Tetrahydrochinolin in Form seines Urethans vielleicht besser zu oxydiren sei, als in Form seiner Phenylsulfoverbindung, stellte ich mir zunächst das Tetrahydrochinolinmethylurethan, eine bisher noch nicht bekannte Verbindung, her.

Tetrahydrochinolinmethylurethan,

$C_9H_{10}N \cdot CO \cdot OCH_3$.

Zu 5 g (1 Mol.) Tetrahydrochinolin, welches nach der oben angegebenen Methode von Hoffmann und Königs[1]) dieses Mal durch Ueberführung in das salzsaure Salz vollkommen rein dargestellt wurde, liess ich die gleiche Menge Chlorkohlensäuremethylester, $CO<\begin{matrix}OCH_3\\Cl\end{matrix}$ ($1^1/_2$ Mol.), vorsichtig unter guter Kühlung hinzutropfen, wobei eine äusserst heftige Reaktion eintrat. Die Umsetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_9H_{10}NH + COClOCH_3 = C_9H_{10}N + HCl.$$

Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure bindet das unzersetzte Tetrahydrochinolin, weshalb, um die Base wieder frei zu machen, nach jedesmaligem Zugeben des Chlorkohlensäureesters, etwas Natronlauge zugesetzt wurde. Zum Schluss wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und noch einige Zeit kräftig durchgeschüttelt.

Es schied sich ein ölartiger Körper ab, der in der Kälte Tendenz zum Festwerden zeigte, jedoch nicht vollständig erstarrte.

[1]) Ber. XVI, 728.

Er wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung durch Waschen mit verdünnter Salzsäure etwa beigemengtes Chinolin vollständig entfernt.

Die gewaschene und getrocknete Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers 5 g (ca. 90 pCt. Ausbeute) eines hellgelben Oels, welches nach einigen Tagen im Vakuum über Schwefelsäure zu büschelartig gelagerten nadelförmigen Krystallen erstarrte, die, an die Luft gebracht, sofort wieder schmolzen.

Da ein Umkrystallisiren der erstarrten Masse nicht möglich war, wurde mit der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz eine Analyse ausgeführt, welche befriedigende Resultate ergab:

0.233 g Substanz gaben
15 ccm N bei 19.9° und 755 mm Barom.

0.2127 g Substanz gaben
0.5366 g CO_2 und
0.1328 g H_2O.

	Berechnet auf $C_9H_{10}N.CO_2CH_3$		Gefunden: I.	II.
C_{11}	132	69.11	68.81	— pCt.
H_{13}	13	6.81	6.95	— »
N	14	7.33	—	7.32 »
O_2	32	16.75	—	— »
	191	100.00		

Das Tetrahydrochinolinmethylurethan schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, bei 35°.

Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Selbst beim Kochen mit Kalilauge und concentrirter Salzsäure löst es sich nicht. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform.

Darauf wurde versucht, das Tetrahydrochinolinmethylurethan mittels Kaliumpermanganats zu oxydiren, und dabei in der bei meinen andern Oxydationen angegebenen Weise verfahren. Auf 2 gr Urethan nahm ich 4 gr Permanganat.

Die Oxydation geht hier sehr leicht vor sich, indem das Permanganat sofort entfärbt wird.

Aus dem auf ein geringes Volumen eingedampften alkalischen Filtrat vom Braunstein wurde beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein ölartiger rother Körper ausgefällt, der nach einiger Zeit zu rothen Nadeln erstarrte, die den Schmelzpunkt 175° zeigten.

Er war in Sodalösung unlöslich.

Mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol geschüttelt, zeigte er deutliche blaue Indopheninreaktion, so dass ich zu der Ueberzeugung

gelangte, dass hier Isatin vorlag, dessen Imidwasserstoff durch die Urethan-Gruppe, CO_2CH_3, ersetzt war. Die zuerst sich bildende substituirte Isatinsäure hatte sich in ihr Anhydrid und Wasser gespalten:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-CO_2H\\NH\,.\,CO_2CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\\N-CO_2CH_3\end{cases}$$

Die Stickstoffbestimmung fiel allerdings zu hoch aus, was nach meiner Vermutung darauf beruhte, dass das vorliegende Produkt mit dem, durch Abspaltung der CO_2CH_3-Gruppe entstehenden Isatin verunreinigt war.

Eine in der Kälte, durch Schütteln des Urethans mit Permanganat ausgeführte Oxydation (1 g Urethan auf 4 g Permanganat) ergab hingegen ein anderes Resultat.

In diesem Falle wurde beim Ansäuern der eingeengten alkalischen Lösung eine geringe Menge eines Körpers ausgefällt, der sich wegen seiner vollständigen Löslichkeit in Soda, aus welcher Lösung er durch Säurezusatz wieder gefällt werden konnte, als eine Säure erwies.

Eine Probe der über ihren Schmelzpunkt erhitzten Substanz gab jedoch keine Indopheninreaktion. Das Tetrahydrochinolin war also in diesem Falle nicht zu Isatin oxydirt worden.

Die Menge der mir von dieser Säure zu Gebote stehenden Substanz reichte leider für eine Analyse nicht aus.

Anzunehmen jedoch war, dass die Oxydation hier in ähnlicher Weise verlaufen war, wie bei der Oxydation des Acetyltetrahydrochinolins zu Oxalylanthranilsäure[1]), indem sich eine im Imidkern durch die Urethangruppe substituirte Oxalylanthranilsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\N\,.\,(CO_2CH_3)CO_2H,\end{cases}$$

gebildet hatte. Dass die Oxalylanthranilsäure nicht vorlag, ersah ich aus dem Schmelzpunkt, der bei 155—156° beobachtet wurde, während er bei der ersteren Säure bei 200° liegt.

Dinitrotetrahydrochinolinmethylurethan,

$$C_9H_8(NO_2)_2N\,.\,CO_2CH_3.$$

Trägt man Tetrahydrochinolinmethylurethan vorsichtig in der Kälte in rauchende Salpetersäure ein, so tritt eine äusserst heftige Reaktion ein, indem die Flüssigkeit sich tief dunkelbraun färbt. Nach einiger Zeit wurde die Lösung unter Umrühren in Wasser gegossen, worauf sich ein gelber Körper abschied, der abgesaugt und getrocknet

[1]) Diese Berichte XVI. 734.

wurde. Da er in absolutem Alkohol schwer löslich war, wurde er aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt; man erhält ihn sodann in Form von goldgelben glänzenden Krystallen, welche unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen.

Der Körper ist in Sodalösung vollständig unlöslich. Auf dem Platinblech erhitzt, brennt er schnell ab, weshalb ich vermutete, ein Nitroprodukt vor mir zu haben, welche Vermutung durch die Analyse bestätigt wurde; dieselbe wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt und gab folgendes Resultat:

0.1952 g Substanz gaben
25.7 ccm N bei 19.8° und 746 mm Barm.

0.2333 g Substanz gaben
0.400 g CO_2 und
0.0904 g H_6O.

	Ber. auf $C_9H_8(NO_2)_2N.CO_2CH_3$		Gefunden I.	II.
C_{11}	132	46.97	46.77	— pCt.
H_{11}	11	3.93	4.31	— »
N_3	42	14.95	—	14.80 »
C_6	96	34.15	—	— »
	281	100.00		

Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt das Dinitrourethan bei 174° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren, Aether und Ligroïn, schwer löslich in absolutem Alkohol und löslich in Benzol und Chloroform.

Wie das Tetrahydrochinolinmethylurethan ist das nitrirte Derivat sehr beständig, da es beim Kochen mit Kalilauge oder concentrirter Salzsäure nicht zersetzt wird.

Ich versuchte nun, durch Spaltung des Dinitrotetrahydrochinolinmethylurethans mittels concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr zu einem nitrirten Tetrahydrochinolin zu gelangen, doch führten die dahin zielenden Versuche leider nicht zu dem gewünschten Resultat.

Beim Erhitzen auf 100° blieb das nitrirte Urethan unzersetzt. Bei höheren Temperaturen (175°) hatte die Substanz sich vollständig zu einer braunen Flüssigkeit gelöst und der Druck, welcher sich beim Oeffnen des Rohrs zeigte, wobei ein mit grüner Flamme brennendes Gas, wahrscheinlich Chlormethyl, entwich, war ein Beweis, dass eine Zersetzung des Urethans stattgefunden hatte. Zugleich war schwacher Caramelgeruch und geringe Verkohlung zu bemerken.

Auf Zusatz von Wasser zum Rohrinhalt, fiel ein schwarzer amorpher Körper aus, der nicht umzukrystallisiren war. Das saure

Filtrat dieses Körpers wurde eingedampft und hinterliess dabei eine harzige Masse, die nach der Behandlung mit Knochenkohle in Salzsäure gelöst und alkalisch gemacht, keine Fällung gab.

Zu ähnlichen Resultaten führten die Versuche, das Dinitrourethan mittels Zinn- und Salzsäure und Schwefelammonium direkt zu reduciren.

In beiden Fällen ging die Substanz unter dem Einfluss der reducirenden Agentien in Lösung; beim Eindampfen verharzte die Masse jedoch stets.

Bemerkenswert dabei ist, dass das vollkommen klare farblose Filtrat vom Schwefelzinn beim Eindampfen eine amethystrote Färbung annimmt, die durch alle Nüancen hindurch geht, bis die Flüssigkeit schliesslich dunkelbraun gefärbt ist.

Dieselbe Erscheinung zeigte sich bei der Reduktion mittels Schwefelammoniums:

Dampft man das Dinitrourethan mit Schwefelammonium ein und extrahirt den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, so fällt aus dieser mit Tierkohle behandelten, etwas eingeengten Lösung auf Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, ein rotbrauner flockiger Körper aus, welcher jedoch nicht umzukrystallisiren war. Dampft man nun das alkalische Filtrat ein, so nimmt dasselbe eine weinrote Färbung und einen unangenehmen, dem Mäuseharn ähnlichen Geruch an. Die rote Färbung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure wieder. Mittels Einleiten von Kohlensäure in die rote alkalische Lösung konnte jedoch kein Farbstoff gefällt werden.

Zum Schluss versuchte ich noch, das Dinitrourethan mittels Jodwasserstoff und Phosphor zu gleicher Zeit zu spalten und zu reduciren; doch auch dieser Versuch führte nicht zum Ziel, indem ähnliche Erscheinungen dabei auftraten, wie bei den andern oben erwähnten Reduktions- und Spaltungsversuchen.

Um zum Schluss die gefundenen Resultate noch einmal kurz zusammenzufassen, so ergiebt sich, dass das Pikrylchlorid und das Benzolsulfonchlorid mit dem Piperidin, und das Benzolsulfonchlorid auch mit dem Tetrahydrochinolin gut charakterisirte feste Verbindungen geben.

Während sich jedoch das Pikrylpiperidin nicht oxydiren lässt, wodurch dem Pikrylchlorid eine den Säurechloriden in dieser Beziehung nicht analoge Stellung nachgewiesen wird, lassen sich die gepaarten Verbindungen des Benzolsulfonchlorids mit dem Piperidin und Tetrahydrochinolin wohl oxydiren.

Bei ersterer geht die Oxydation in derselben Weise vor sich, wie bei der Oxydation des Benzoylpiperidins; die entstandene Phenylsulfo-δ-amidovaleriansäure lässt sich jedoch nicht so leicht in ihre Componenten zerlegen, wie die homologe Benzoyl-δ-amidovaleriansäure. Als Nebenproduct bei der Oxydation entsteht Benzolsulfonamid, analog dem Benzamid bei der Oxydation des Benzoylpiperidins.

Das Phenylsulfotetrahydrochinolin verhält sich bei der Oxydation anders, wie das homologe Benzoyltetrahydrochinolin, indem hier keine Phenylsulfoisatinsäure gebildet wird. Dagegen kann das Tetrahydrochinolin in Form seines Methylurethans zu Isatin oxydirt werden, wenn man die Oxydation in der Hitze vornimmt. In der Kälte bildet sich kein Isatin.

Die vorstehende Arbeit wurde am Anfang des Wintersemesters 1890/91 in der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts zu Berlin begonnen und gegen Ende des Sommersemesters 1891 zu Ende geführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, um meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. A. Kossel und Herrn Regierungsrath Dr. C. Schotten für das mir bei meiner Arbeit zugewendete Wohl wollen und Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Vita.

Ich, Wilhelm Schlömann, evangelisch-lutherischer Confession, wurde am 1. Januar 1866 zu Oldenburg i. Gr. geboren. Nach dem Besuch der mit der Oberrealschule meiner Vaterstadt verbundenen Vorschule wurde ich Ostern 1875 in die Oberrealschule aufgenommen und verliess dieselbe Ostern 1886 mit dem Zeugniss der Reife.

Behufs Studiums der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, besuchte ich von Ostern 1886 bis Michaelis 1888 die technische Hochschule zu Stuttgart; von da bis Ostern 1890 die technische Hochschule zu Berlin. Nachdem ich mir hier das Diplom eines »technischen Chemikers« erworben hatte, bezog ich die Friedrich-Wilhelms-Universität, der ich bis zum Herbst 1891 angehörte.

Meine Lehrer waren in Stuttgart:

Hell, v. Marx (†), Kehrer, Schmidt, v. Zech, Nebel, v. Ahles, Göller, Teichmann, Ernst;

in Berlin:

Hartmann, Hirschwald, v. Knorre, Koch, Liebermann, Vogel, Weber, Weeren,

du Bois-Reymond, v. Hofmann, Kossel, Schotten, Schmoller, v. Treitschke, Wagner.

Ihnen allen sage ich meinen aufrichtigen Dank.